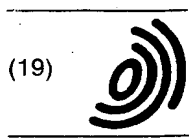


D4 nicht relevant!



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 334 987 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
13.08.2003 Patentblatt 2003/33

(51) Int Cl.7: **C08G 18/18**, C08G 18/79,
C09D 5/03, C09D 175/06

(21) Anmeldenummer: 02024792.0

(22) Anmeldetag: 07.11.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Spyrou, Emmanouil, Dr.**
45772 Marl (DE)
• **Loesch, Holger**
44672 Herne (DE)
• **Wenning, Andreas, Dr.**
48301 Nottuln (DE)

(30) Priorität: 11.02.2002 DE 10205608

(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(54) **Bei niedriger Temperatur härtbare feste uretdiongruppenhaltige
Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen**

(57) Bei niedriger Temperatur härtbare feste uretdiongruppenhaltige Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen

EP 1 334 987 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft feste uretdiongruppenhaltige Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen, die bei niedrigen Einbrenntemperaturen aushärten, Verfahren zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kunststoffen, insbesondere Pulverlackbeschichtungen, die zu hochglänzenden oder matten, licht- und wetterstabilen Lackfilmen vernetzen.

[0002] Bei Raumtemperatur feste, extern oder intern blockierte Polyisocyanate stellen wertvolle Vernetzer für thermisch vernetzbare Polyurethan (PUR)-Pulverlackzusammensetzungen dar.

[0003] So beschreibt z. B. die DE-OS 27 35 497 PUR-Pulverlacke mit hervorragender Witterungs- und Wärmestabilität. Die Vernetzer, deren Herstellung in der DE-OS 27 12 931 beschrieben wird, bestehen aus ϵ -Caprolactam blockiertem Isocyanuratgruppen enthaltendem Isophorondiisocyanat. Es sind auch urethan-, biuret- oder harnstoffgruppenhaltige Polyisocyanate bekannt, deren Isocyanatgruppen ebenfalls blockiert sind.

[0004] Der Nachteil dieser extern blockierten Systeme besteht in der Abspaltung des Blockierungsmittels während der thermischen Vernetzungsreaktion. Da das Blockierungsmittel somit in die Umwelt emittieren kann, müssen aus ökologischen und arbeitshygienischen Gründen besondere Vorkehrungen zur Reinigung der Abluft und/oder Wiedergewinnung des Blockierungsmittels getroffen werden. Zudem weisen die Vernetzer eine geringe Reaktivität auf. Es sind Härtungstemperaturen oberhalb von 170 °C erforderlich.

[0005] Die DE-OS 3030539 und DE-OS 3030572 beschreiben Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsverbindungen, deren terminale Isocyanatgruppen mit Monoalkoholen oder Monoaminen irreversibel blockiert sind. Nachteilig sind insbesondere die Ketten abbrechenden Bestandteile der Vernetzer, die zu geringen Netzwerkichten der PUR-Pulverlackbeschichtungen und damit zu mäßigen Lösemittelbeständigkeiten führen.

[0006] Hydroxylgruppenterminierte, uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindungen sind Gegenstand der EP 0 669 353. Sie weisen aufgrund ihrer Funktionalität von zwei eine verbesserte Resistenz gegenüber Lösemitteln auf. Den Pulverlackzusammensetzungen auf Basis dieser uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate ist gemeinsam, dass sie bei der Härtungsreaktion keine flüchtigen Verbindungen emittieren. Allerdings liegen die Einbrenntemperaturen mit mindestens 180 °C auf hohem Niveau.

[0007] Der Einsatz von Amidinen als Katalysatoren in PUR-Pulverlackzusammensetzung wird in der EP 803 524 beschrieben. Diese Katalysatoren führen zwar zu einer Erniedrigung der Aushärtungstemperatur, zeigen aber eine beträchtliche Vergilbung, die im Beschichtungsbereich allgemein unerwünscht ist. Ursache dieser Vergilbung sind vermutlich die reaktiven Stickstoffatome in den Amidinen. Diese können sich mit Luftsauerstoff zu N-Oxiden umsetzen, die für die Verfärbung verantwortlich sind.

[0008] In EP 803 524 werden auch andere Katalysatoren erwähnt, die bislang für diesen Zweck verwendet wurden, ohne aber eine besondere Wirkung auf die Aushärtetemperatur zu zeigen. Dazu gehören die aus der Polyurethan-Chemie bekannten metallorganischen Katalysatoren, wie z.B. Dibutylzinndilaurat (DBTL), oder aber tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO).

[0009] In der WO 00/34355 werden Katalysatoren auf der Basis von Metall-acetylacetonaten, z. B. Zinkacetylacetonat, beansprucht. Solche Katalysatoren sind tatsächlich in der Lage, die Aushärtungstemperatur von uretdiongruppenhaltige Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen zu erniedrigen, zeigen als Reaktionsprodukte aber hauptsächlich Allophanate (M. Gedan-Smolka, F. Lehmann, D. Lehmann "New catalysts for the low temperature curing of uretdione powder coatings" *International Waterborne, High solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans*, 21 - 23. 2. 2001). Allophanate sind die Umsetzungsprodukte aus einem Mol Alkohol und zwei Mol Isocyanat, während sich in der herkömmlichen Urethanchemie ein Mol Alkohol mit einem Mol Isocyanat umsetzt. Durch die unerwünschte Allophanatbildung werden also technisch wie ökonomisch wertvolle Isocyanatgruppen vernichtet.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, hochreaktive uretdiongruppenhaltige Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen zu finden, die sich bereits bei sehr niedrigen Temperaturen aushärten lassen und sich insbesondere zur Herstellung von Kunststoffen sowie von hochglänzenden oder matten, licht- und wetterstabilen Pulverlackbeschichtungen eignen.

[0011] Überraschend wurde gefunden, dass quarternäre Ammoniumsalze mit Hydroxiden oder Fluoriden als Gegenion die Rückspaltung von Uretdiongruppen so stark beschleunigen, so dass sich bei Verwendung bekannter uretdionhaltiger Pulverlackhärter die Aushärtetemperatur von Pulverlackzusammensetzungen beträchtlich erniedrigen lässt.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polyurethan-Pulverlackzusammensetzung, im Wesentlichen enthaltend

A) mindestens einen uretdionhaltigen Pulverlackhärter, basierend auf aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 6 - 18 Gew.-%,

B) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl

zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm,

C) mindestens einen Katalysator der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+[R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,

D) gegebenenfalls eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann, E) gegebenenfalls aus der Pulverlackchemie bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe,

so dass die beiden Komponenten A) und B) in dem Verhältnis vorliegen, dass auf jede Hydroxylgruppe der Komponente B) 0,3 bis 1 Uretdiongruppe der Komponente A) entfällt, der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 3 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt und D) gegebenenfalls in der Menge vorliegt, dass auf jede Säuregruppe des Harzes unter B) 0,1 - 10 Säure abfangende Einheiten der reaktiven Verbindung D) entfallen.

[0013] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Pulverlackzusammensetzungen.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pulverlackzusammensetzungen zur Herstellung von Pulverlackbeschichtungen auf Metall-, Kunststoff-, Glas-, Holz-, oder Ledersubstraten oder sonstigen hitzeresistenten Untergründen.

[0015] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Metallbeschichtungszusammensetzungen, insbesondere für Automobilkarossen, Motor- und Fahrräder, Gebäudeteile und Haushaltsgeräte, Holzbeschichtungszusammensetzungen, Glasbeschichtungszusammensetzungen, Lederbeschichtungszusammensetzungen und Kunststoffbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethan-Pulverlackzusammensetzung aus

A) mindestens einen uretdionhaltigen Pulverlackhärter, basierend auf aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 6 - 18 Gew.-%,

B) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm,

C) mindestens einen Katalysator der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+[R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,

so dass die beiden Komponenten A) und B) in dem Verhältnis vorliegen, dass auf jede Hydroxylgruppe der Komponente B) 0,3 bis 1 Uretdiongruppe der Komponente A) entfällt, und der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 3 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

[0016] Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate sind wohl bekannt und werden beispielsweise in US 4 476 054, US 4 912 210, US 4 929 724 sowie EP 417 603 beschrieben. Ein umfassender Überblick über industriell relevante Verfahren zur Dimerisierung von Isocyanaten zu Uretdionen liefert das J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200. Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung von Isocyanaten zu Uretdionen in Gegenwart löslicher Dimerisierungskatalysatoren wie z. B. Dialkylaminopyridinen, Trialkylphosphinen, Phosphorigsäuretriamiden oder Imdidazolen. Die Reaktion - optional in Lösemitteln, bevorzugt aber in Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt - wird bei Erreichen eines gewünschten Umsatzes durch Zusatz von Katalysatorgiften abgestoppt. Überschüssiges monomeres Isocyanat wird im Anschluss durch Kurzwegverdampfung abgetrennt. Ist der Katalysator flüchtig genug, kann das Reaktionsgemisch im Zuge der Monomerabtrennung vom Katalysator befreit werden. Auf den Zusatz von Katalysatorgiften kann in diesem Fall verzichtet werden. Grundsätzlich ist zur Herstellung von Uretdiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten eine breite Palette von Isocyanaten geeignet. Erfindungsgemäß werden Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methylen-diphenyl-diisocyanat (MDI) und Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI) bevorzugt verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden IPDI und HDI.

[0017] Die Umsetzung dieser uretdiongruppentragenden Polyisocyanate zu Uretdiongruppen aufweisenden Pulverlackhärtern A) beinhaltet die Reaktion der freien NCO-Gruppen mit hydroxylgruppenhaltigen Monomeren oder Poly-

meren, wie z. B. Polyestern, Polythioethern, Polyethern, Polycaprolactamen, Polyepoxiden, Polyesteramiden, Polyurethanen oder niedermolekularen Di-, Tri- und/oder Tetraalkoholen als Kettenverlängerer und gegebenenfalls Monoaminen und/oder Monoalkoholen als Kettenabbrecher und wurde schon häufig beschrieben (EP 669 353, EP 669 354, DE 30 30 572, EP 639 598 oder EP 803 524). Bevorzugte Uretdiongruppen aufweisende Pulverlackhärter A) haben einen freien NCO-Gehalt von weniger als 5 Gew.-% und einen Gehalt an Uretdiongruppen von 6 bis 18 Gew.-% (berechnet als $C_2N_2O_2$, Molekulargewicht 84). Bevorzugt werden Polyester und monomere Dialkohole. Außer den Uretdiongruppen können die Pulverlackhärter auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Harnstoff-Strukturen aufweisen.

[0018] Bei den hydroxylgruppenhaltigen Polymeren B) werden bevorzugt Polyester, Polyether, Polyacrylate, Polyurethane und/oder Polycarbonate mit einer OH-Zahl von 20 - 200 (in mg KOH/Gramm) eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Polyester mit einer OH-Zahl von 30-150, einem mittleren Molekulargewicht von 500 - 6000 g/mol und einem Schmelzpunkt zwischen 40 und 130 °C verwendet. Solche Bindemittel sind beispielsweise in EP 669 354 und EP 254 152 beschrieben worden. Selbstverständlich können auch Mischungen solcher Polymere eingesetzt werden. Die Menge an den hydroxylgruppenhaltigen Polymeren B) wird so gewählt, dass auf jede Hydroxylgruppe der Komponente B) 0,3 bis 1 Uretdiongruppe der Komponente A) entfällt.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung mindestens eines Katalysators der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+[R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet, in Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen sowie die Katalysatoren selbst.

[0020] Die erfindungswesentlichen Katalysatoren C) sind quartenäre Ammoniumsalze der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+[R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppe, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet, wie z. B. Methyltributylammoniumhydroxid, Methyltriethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrapentylammoniumhydroxid, Tetrahexylammoniumhydroxid, Tetraoctylammoniumhydroxid, Tetradecylammoniumhydroxid, Tetradecyltriethylammoniumhydroxid, Tetraoctadecylammoniumhydroxid Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, Trimethylphenylammoniumhydroxid, Triethylmethylammoniumhydroxid, Trimethylvinylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid, Tetraoctylammoniumfluorid und Benzyltrimethylammoniumfluorid. Besonders bevorzugt wird Tetraethylammoniumhydroxid. Selbstverständlich können auch Mischungen solcher Katalysatoren in Frage. Sie sind in einer Menge von 0,001 - 3 Gew.-%, bevorzugt 0,01 - 3 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A) und B) in der Pulverlackzusammensetzung enthalten. Die Katalysatoren können Kristallwasser enthalten, wobei dieses bei der Berechnung der eingesetzten Katalysatorenmenge nicht berücksichtigt wird, d. h. die Wassermenge wird herausgerechnet. Ein weiterer wesentlicher Vorteil solcher quartenärer Ammoniumsalze ist auch darin gegeben, dass solche Verbindungen am Stickstoffatom nicht oxidierbar sind. Eine unerwünschte Vergilbung der Pulverlackbeschichtungen durch N-Oxide ist damit ausgeschlossen.

[0021] Eine erfindungsgemäße Variante schließt die polymere Anbindung solcher Katalysatoren C) an Pulverlackhärter A) oder hydroxylgruppenhaltige Polymere B) mit ein. So können z. B. freie Alkohol-, Thio- oder Aminogruppen der Ammoniumsalze mit Säure-, Isocyanat-, oder Glycidylgruppen der Pulverlackhärter A) oder hydroxylgruppenhaltige Polymere B) umgesetzt werden, um die Katalysatoren C) in den polymeren Verbund zu integrieren.

[0022] Beachtet werden muss in diesem Zusammenhang, dass die Aktivität dieser Katalysatoren in Anwesenheit von Säuren deutlich abnimmt. Zu den herkömmlichen Reaktionspartnern der uretdionhaltiger Pulverlackhärter gehören hydroxylgruppenhaltige Polyester. Aufgrund der Herstellungsweise von Polyestern tragen diese mitunter in geringem Umfang noch Säuregruppen. In Gegenwart von solchen Säuregruppen tragenden Polyestern bietet es sich daher an, die erwähnten Katalysatoren entweder im Überschuss bezogen auf die Säuregruppen zu verwenden, oder aber reaktive Verbindungen zuzusetzen, die in der Lage sind, Säuregruppen abzufangen.

[0023] Reaktive säureabfangende Verbindungen D) sind in der Lackchemie allgemein bekannt. So setzen sich beispielsweise Epoxyverbindungen, Carbodiimide oder aber auch 2-Oxazoline mit Säuregruppen bei erhöhten Temperaturen um. In Frage kommen dabei z. B. Triglycidyletherisocyanurat (TGIC), EPIKOTE 828 (Diglycidylether auf Basis Bisphenol A, Shell), aber auch Phenylenbisoxazolin, 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-2-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-2-oxazolin und 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin. Selbstverständlich kommen auch Mischungen solcher Substanzen in

Frage. Diese reaktive Verbindung D) wird lediglich bei Anwesenheit von Säuregruppen in der Pulverlackzusammensetzung eingesetzt. Sind solche Säuregruppen in der Pulverlack-zusammensetzung enthalten, wird soviel der reaktiven Komponente D) zugesetzt, dass auf jede Säuregruppe 0,1 - 10 Säure abfangende Einheiten der Komponente D) entfallen. Zusätzlich können Katalysatoren, die diese Reaktion beschleunigen wie z. B. Benzyltrimethylammoniumchlorid, eingesetzt werden.

[0024] Für die Pulverlackherstellung können die in der Pulverlacktechnologie üblichen Zusatzstoffe E) wie Verlaufsmittel, z. B. Polysilicone oder Acrylate, Lichtschutzmittel z. B. sterisch gehinderte Amine, oder andere Hilfsmittel, wie sie z. B. in EP 669 353 beschrieben wurden, in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 5 Gew.-% zugesetzt werden. Füllstoffe und Pigmente wie z. B. Titandioxid können in einer Menge bis zu 50 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung zugesetzt werden.

[0025] Optional können zusätzliche Katalysatoren, wie sie in der Polyurethanchemie bereits bekannt sind, enthalten sein. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um metallorganischen Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, oder aber tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, in Mengen von 0,001-1 Gew.-%.

[0026] Herkömmliche uretdionhaltige Pulverlackzusammensetzungen lassen sich unter normalen Bedingungen (DBTL-Katalyse) erst ab 180 °C aushärten. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Niedrigtemperatur härtenden Pulverlackzusammensetzungen kann bei maximal 160 °C Aushärtungstemperatur (auch geringere Aushärtungstemperaturen sind durchaus möglich) nicht nur Energie und (Aushärtungs-)Zeit gespart werden, sondern es lassen sich auch viele temperatursensible Substrate beschichten, die bei 180 °C unerwünschte Vergilbungs-, Zersetzungs- und/oder Versprödungserscheinungen zeigen würden. Neben Metall, Glas, Holz, Leder, Kunststoffen und MDF-Platten sind auch bestimmte Aluminiumuntergründe prädestiniert. Bei letzteren führt eine zu hohe Temperaturbelastung mitunter zu einer unerwünschten Änderung der Kristallstruktur.

[0027] Die Homogenisierung aller Bestandteile zur Herstellung einer Pulverlackzusammensetzung kann in geeigneten Aggregaten, wie z. B. beheizbaren Knetern, vorzugsweise jedoch durch Extrudieren, erfolgen, wobei Temperaturobergrenzen von 120 bis 130 °C nicht überschritten werden sollten. Die extrudierte Masse wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur und nach geeigneter Zerkleinerung zum sprühfertigen Pulver vermahlen. Das Auftragen des sprühfertigen Pulvers auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, wie z. B. durch elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern, oder elektrostatisches Wirbelsintern erfolgen. Nach dem Pulverauftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 4 bis 60 Minuten auf eine Temperatur von 120 bis 220 °C, vorzugsweise 6 bis 30 Minuten bei 120 bis 180 °C erhitzt.

[0028] Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele:

Einsatzstoffe	Produktbeschreibung, Hersteller
VESTAGON BF 1320	Pulverlackhärter, Degussa AG, Coatings & Colorants, Uretidion-Gehalt: 13,8 %, Schmp.: 99-112 °C, T _G : 87 °C
Crycoat 240	OH-Polyester, OH-Zahl: 24,5; SZ: 3,3; UCB
Araidit PT 810	Triglycidyletherisocyanurat (TGIC), Vantico
KRONOS 2160	Titandioxid, Kronos
RESIFLOW PV 88	Verlaufsmittel, Worlee
BTAC	Benzyltrimethylammoniumchlorid, Aldrich
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid WG: 50, Aldrich
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid, WG: 68, Aldrich
BTMAF	Benzyltrimethylammoniumfluorid, WG: 12, Aldrich
DBTL	Dibutylzinndilaurat, Crompton Vinyl Additives GmbH

[0029] OH-Zahl: Verbrauch mg KOH/g Polymer; SZ: Säurezahl, Verbrauch mg KOH/g Polymer Schmp.: Schmelzpunkt; T_G: Glasübergangspunkt; WG: Wassergehalt in Gew.-% (Der Wassergehalt der Katalysatoren wurde beim Einsatz nicht berücksichtigt, d. h. die wasserfreie Menge der eingesetzten Katalysatoren unterscheidet sich in den einzelnen Versuchen z. T. beträchtlich voneinander.)

[0030] Allgemeine Herstellungsvorschrift für die Pulverlacke: Die zerkleinerten Einsatzstoffe - Pulverlackhärter, hydroxyfunktionelle Polymere, Katalysatoren, Säurefänger, Verlaufsmittel - werden in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder bis maximal 130 °C homogenisiert. Nach dem Erkalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftmühle auf eine Korngröße < 100 µm gemahlen. Das so hergestellte Pulver wird mit einer elektro-

EP 1 334 987 A2

statischen Pulverspritzanlage bei 60 KV auf entfettete Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank eingebrannt.

Pulverlack-Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%, außer bei OH/UD):							
Beispiele	VESTAGON BF 1320	Crylcoat 240	TMAH	TBAH	BTMAF	DBTL	OH/UD
1	10,43	46,11	0,46				1,00:0,75
2	13,07	43,35	0,58				1,00:1,00
3	10,43	46,11		0,46			1,00:0,75
4	13,07	43,35		0,58			1,00:1,00
5	10,43	46,11			0,46		1,00:0,75
6	13,07	43,35			0,58		1,00:1,00
V1*	10,43	46,11				0,46	1,00 : 0,75
V2*	13,07	43,35				0,58	1,00 : 1,00

* nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

[0031] OH/UD: Verhältnis OH-Gruppen zu Uretdiongruppen (Mol:Mol) Zusätzlich wurden in jeder der Formulierungen 40,0 Gew.-% KRONOS 2160, 1,0 Gew.-% RESIFLOW PV 88, 1,5 Gew.-% Araldit PT 810 und 0,5 Gew.-% BTAC eingesetzt.

Ergebnisse der Aushärtung nach 30 min bei 160 °C:				
Beispiele	Erichsentiefung [mm]	Kugelschlagdirekt [inch • lb]	Yi	Bemerkung
1	> 10,0	90	1,5	ausgehärtet
2	5,0	80	3,0	teilweise ausgehärtet
3	> 10,0	140	1,0	ausgehärtet
4	> 10,0	> 160	1,1	ausgehärtet
5	9,5	90	1,0	ausgehärtet
6	4,0	70	1,4	teilweise ausgehärtet
V1*	0,5	30	1,1	nicht ausgehärtet
V2*	0,5	20	1,2	nicht ausgehärtet

Erichsentiefung nach DIN 53 156 Kugelschlag nach ASTM D 2794-93 Yi: Yellowness-Index DIN 5033

Patentansprüche

1. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzung im Wesentlichen enthaltend

- A) mindestens einen uretdionhaltigen Pulverlackhärter, basierend auf aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 6 - 18 Gew.-%,
- B) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm,
- C) mindestens einen Katalysator der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-,

Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH oder F bedeutet,

so dass die beiden Komponenten A) und B) in dem Verhältnis vorliegen, dass auf jede Hydroxylgruppe der Komponente B) 0,3 bis 1 Uretdiongruppe der Komponente A) entfällt, und der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 3 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

2. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,

D) dass zusätzlich eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann in der Menge vorliegt, dass auf jede Säuregruppe des Harzes unter B) 0,1 - 10 Säure abfangende Einheiten der reaktiven Verbindung D) entfallen.

3. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**,

E) dass Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.

4. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** uretdionhaltige Pulverlackhärtter A) auf Basis von Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI), 2-Methylpentadiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethyldiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) und Tetramethylxylyldiisocyanat (TMXDI), allein oder in Mischungen, enthalten sind.

5. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** uretdionhaltige Pulverlackhärtter auf Basis von IPDI und/oder HDI enthalten sind.

6. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** uretdionhaltige Pulverlackverhärtter A) auf Basis hydroxylgruppenhaltiger Polyester, Polythioether, Polyether, Polycaprolactame, Polyepoxide, Polyesteramide, Polyurethane, niedermolekulare Di-, Tri- und/oder Tetraalkohole, Monoamine und/oder Monoalkohole, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

7. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** Polyester und/oder monomere Dialkohole enthalten sind.

8. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als hydroxylgruppenhaltige Polymere B) Polyester, Polyether, Polyacrylate, Polyurethane und Polycarbonate, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

9. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Polyester mit einer OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g, einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol und einem Schmelzpunkt zwischen 40 und 130 °C, enthalten sind.

10. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Katalysatoren C) Tetraalkylammoniumhydroxid und/oder -fluorid enthalten sind.

11. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** Katalysatoren C), ausgewählt aus Methyltributylammoniumhydroxid, Methyltriethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrapentylammoniumhydroxid, Tetrahexylammoniumhydroxid, Tetraoctylammoniumhydroxid, Tetradeacylammoniumhydroxid, Tetradeacyltriethylammoniumhydroxid, Tetraoctadecylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, Trimethylphenylammoniumhydroxid, Triethylmethylammoniumhydroxid, Trimethylvinylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid, Tetraoctylammoniumfluorid und Benzyltrimethylammoniumfluorid, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

12. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente D) Epoxyverbindungen, Carbodiimide und/oder 2-Oxazoline
enthalten sind.
- 5 13. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass Triglycidyletherisocyanurat, EPIKOTE 828, Phenylenbisoxazolin, 2-Methyl-
2-oxazolin, X2-Hydroxyethyl-2-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-2-oxazolin und/oder 5-Hydroxypentyl-2-oxazolin, allein
oder in Mischungen, enthalten sind.
- 10 14. Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass als Hilfs- und Zusatzstoffe E) Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, Füllstoff, zusätz-
liche Katalysatoren und/oder Pigmente enthalten sind.
- 15 15. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend
15 A) mindestens einen uretdionhaltigen Pulverlackhärter, basierend auf aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder
cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von
40 bis 130 °C, einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 6 - 18 Gew.-%,
20 B) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer
OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm,
C) mindestens einen Katalysator der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig
voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt
oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die
25 Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstel-
len und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-,
Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann,
und R^5 entweder OH oder F bedeutet,
so dass die beiden Komponenten A) und B) in dem Verhältnis vorliegen, dass auf jede Hydroxylgruppe der Kom-
30 ponente B) 0.3 bis 1 Uretdiongruppe der Komponente A) entfällt, und der Anteil des Katalysators unter C) 0,001
- 3 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt, in beheizbaren Aggregaten bei einer Tem-
peraturobergrenze von 120 bis 130 °C.
- 35 16. Verwendung mindestens eines Katalysators der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unab-
hängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt
oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Ver-
brückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und
40 jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-,
Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder
OH oder F bedeutet, in Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen.
- 45 17. Verwendung nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen, ausgewählt aus Methyltributylammoniumhydroxid, Methyltriethyl-
ammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhy-
droxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrapentylammoniumhydroxid, Tetrahexylammoniumhydroxid, Tetraoctyl-
ammoniumhydroxid, Tetradecylammoniumhydroxid, Tetradecyltriethylammoniumhydroxid, Tetraoctadecylammo-
niumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, Trimethylphenylammonium-
hydroxid, Triethylmethylammoniumhydroxid, Trimethylvinylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumfluorid, Te-
traethylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid, Tetraoctylammoniumfluorid und Benzyltrimethylammoni-
50 umfluorid, eingesetzt werden.
- 55 18. Katalysator zur Beschleunigung der Aushärtung von Pulverlackzusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend
einen uretdionhaltigen Pulverlackhärter und ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer, der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$,
wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils
linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bi-
cyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18
Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-,
Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome

aufweisen kann, und R⁵ entweder OH oder F bedeutet.

19. Katalysator nach Anspruch 18, ausgewählt aus Tetraalkylammoniumhydroxiden und/oder fluoriden.

20. Katalysator nach Anspruch 18, ausgewählt aus Methyltributylammoniumhydroxid, Methyltriethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrapentylammoniumhydroxid, Tetrahexylammoniumhydroxid, Tetraoctylammoniumhydroxid, Tetradecylammoniumhydroxid, Tetradecyltriethylammoniumhydroxid, Tetraoctadecylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, Trimethylphenylammoniumhydroxid, Triethylmethylammoniumhydroxid, Trimethylvinylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid, Tetraoctylammoniumfluorid und Benzyltrimethylammoniumfluorid.

21. Verwendung von

A) mindestens einem uretdionhaltigen Pulverlackhärter, basierend auf aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Urettdiongehalt von 6 - 18 Gew.-%, B) mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm, C) mindestens einem Katalysator der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei R¹ - R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹ - R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH oder F bedeutet,

so dass die beiden Komponenten A) und B) in dem Verhältnis vorliegen, dass auf jede Hydroxylgruppe der Komponente B) 0,3 bis 1 Urettdiongruppe der Komponente A) entfällt, und der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 3 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt, zur Herstellung von Pulverlackbeschichtungen.

22. Verwendung nach Anspruch 21,

dadurch gekennzeichnet, dass Ausgangsverbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 14 enthalten sind.

23. Verwendung nach Anspruch 21 - 22 zur Herstellung von Pulverlackbeschichtungen auf Metall-, Kunststoff-, Holz-, Glas-, Leder- oder sonstigen hitzeresistenten Untergründen.

24. Metallbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethan-Pulverlackzusammensetzung aus

A) mindestens einen uretdionhaltigen Pulverlackhärter, basierend auf aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Urettdiongehalt von 6 - 18 Gew.-%, B) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm, C) mindestens einen Katalysator der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei R¹ - R⁴ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten R¹ - R⁴ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest R¹ - R⁴ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R⁵ entweder OH oder F bedeutet,

so dass die beiden Komponenten A) und B) in dem Verhältnis vorliegen, dass auf jede Hydroxylgruppe der Komponente B) 0,3 bis 1 Urettdiongruppe der Komponente A) entfällt, und der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 3 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

25. Holzbeschichtungszusammensetzung, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethan-Pulverlackzusammensetzung aus

A) mindestens einen uretdionhaltigen Pulverlackhärter, basierend auf aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 6 - 18 Gew.-%, B) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm, C) mindestens einen Katalysator der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,

so dass die beiden Komponenten A) und B) in dem Verhältnis vorliegen, dass auf jede Hydroxylgruppe der Komponente B) 0,3 bis 1 Uretdiongruppe der Komponente A) entfällt, und der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 3 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

26. Lederbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethan-Pulverlackzusammensetzung aus

A) mindestens einen uretdionhaltigen Pulverlackhärter, basierend auf aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 6 - 18 Gew.-%, B) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm, C) mindestens einen Katalysator der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,

so dass die beiden Komponenten A) und B) in dem Verhältnis vorliegen, dass auf jede Hydroxylgruppe der Komponente B) 0,3 bis 1 Uretdiongruppe der Komponente A) entfällt, und der Anteil des Katalysators unter C) 0,001 - 3 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

27. Kunststoffbeschichtungszusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend eine Polyurethan-Pulverlackzusammensetzung aus

A) mindestens einen uretdionhaltigen Pulverlackhärter, basierend auf aliphatischen, (cyclo)aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C, einem freien NCO-Gehalt von kleiner 5 Gew.-% und einem Uretdiongehalt von 6 - 18 Gew.-%, B) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 130 °C und einer OH-Zahl zwischen 20 und 200 mg KOH / Gramm, C) mindestens einen Katalysator der Formel $[NR^1R^2R^3R^4]^+ [R^5]^-$, wobei $R^1 - R^4$ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl-, Alkoxyalkylreste, jeweils linear oder verzweigt, unverbrückt oder mit anderen Resten $R^1 - R^4$ verbrückt, unter Ausbildung von Cyclen, Bicyclen oder Tricyclen und die Verbrückungsatome neben Kohlenstoff auch Heteroatome sein können, mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen darstellen und jeder Rest $R^1 - R^4$ zusätzlich noch eine oder mehrere Alkohol-, Amino-, Ester-, Keto-, Thio-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanatgruppe, Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Halogenatome aufweisen kann, und R^5 entweder OH oder F bedeutet,

so dass die beiden Komponenten A) und B) in dem Verhältnis vorliegen, dass auf jede Hydroxylgruppe der Komponente B) 0,3 bis 1 Uretdiongruppe der Komponente A) entfällt, und der Anteil des Katalysators unter C) 0,001

- 3 Gew.-% an der Gesamtmenge der Komponenten A) und B) beträgt.

28. Metallbeschichtung nach Anspruch 24 für Automobilkarossen, Motor- und Fahrräder, Gebäudeteile und Haushaltsgeräte.

29. Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 24 bis 28,
dadurch gekennzeichnet,

D) dass zusätzlich eine reaktive Verbindung, die sich bei erhöhten Temperaturen mit den gegebenenfalls vorhandenen Säuregruppen der Komponente B) umsetzen kann in der Menge vorliegt, dass auf jede Säuregruppe des Harzes unter B) 0,1 - 10 Säure abfangende Einheiten der reaktiven Verbindung D) entfallen.

30. Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 24 bis 29,
dadurch gekennzeichnet, dass Hilfs- und Zusatzstoffe E) enthalten sind.

31. Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 24 bis 30,
dadurch gekennzeichnet, dass diese Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 14 enthalten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 334 987 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
15.10.2003 Patentblatt 2003/42

(51) Int Cl.7: **C08G 18/18**, C08G 18/79,
C09D 5/03, C09D 175/06,
C09D 175/04

(43) Veröffentlichungstag A2:
13.08.2003 Patentblatt 2003/33

(21) Anmeldenummer: **02024792.0**

(22) Anmeldetag: **07.11.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Spyrou, Emmanouil, Dr.**
45772 Marl (DE)
• **Loesch, Holger**
44672 Herne (DE)
• **Wenning, Andreas, Dr.**
48301 Nottuln (DE)

(30) Priorität: **11.02.2002 DE 10205608**

(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(54) **Bei niedriger Temperatur härtbare feste uretdiongruppenhaltige
Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen**

(57) Bei niedriger Temperatur härtbare feste uretdiongruppenhaltige Polyurethan-Pulverlackzusammensetzungen

EP 1 334 987 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 4792

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Incl.7)
X	US 5 464 921 A (LAAS ET AL) 7. November 1995 (1995-11-07) * Spalte 6, Zeile 28 - Spalte 10, Zeile 17; Anspruch 1; Beispiel 2 *	16-20	C08G18/18 C08G18/79 C09D5/03 C09D175/06 C09D175/04
A	WO 99 64233 A (BASF) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) * Seite 3, Zeile 41 - Seite 8, Zeile 44 *	1	
A	US 4 732 957 A (SCHUSTER ET AL) 22. März 1988 (1988-03-22) * Spalte 2, Zeile 9 - Spalte 4, Zeile 38 * * Spalte 10, Zeile 29 - Spalte 11, Zeile 30 * * Spalte 12, Zeile 32 - Zeile 34 *	1	
A	DE 198 56 878 A (INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN) 15. Juni 2000 (2000-06-15) * Seite 2, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 54 * * Seite 4, Zeile 16 - Zeile 25; Anspruch 1; Beispiele 5,6 *	1	
D	& WO 00 34355 A 15. Juni 2000 (2000-06-15)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Incl.7)
			C08G C09D
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		26. August 2003	
		Prüfer	
		Bourgonje, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P44C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 4792

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-08-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5464921 A	07-11-1995	DE 4240330 A1	09-06-1994
		AT 137495 T	15-05-1996
		CA 2110236 A1	02-06-1994
		DE 59302442 D1	05-06-1996
		EP 0600310 A1	08-06-1994
		ES 2087636 T3	16-07-1996
		JP 6228076 A	16-08-1994
WO 9964233 A	16-12-1999	DE 19825085 A1	09-12-1999
		CN 1304356 T	18-07-2001
		WO 9964233 A1	16-12-1999
		EP 1093410 A1	25-04-2001
		JP 2002517337 T	18-06-2002
		NO 20006150 A	04-12-2000
US 4732957 A	22-03-1988	DE 3511754 A1	09-10-1986
		AT 75497 T	15-05-1992
		CA 1332995 C	08-11-1994
		DE 3685051 D1	04-06-1992
		DK 142886 A	01-10-1986
		EP 0199967 A2	05-11-1986
		ES 8702931 A1	01-04-1987
		FI 861348 A	01-10-1986
		JP 1994169 C	22-11-1995
		JP 7030286 B	05-04-1995
		JP 61231017 A	15-10-1986
		NO 860934 A	01-10-1986
DE 19856878 A	15-06-2000	DE 19856878 A1	15-06-2000
		AT 233793 T	15-03-2003
		AU 1970000 A	26-06-2000
		DE 59904495 D1	10-04-2003
		WO 0034355 A1	15-06-2000
		EP 1137689 A1	04-10-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE IS AM (USPTO)